

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 2000-336109

**CATALYST COMPOSITION AND CURABLE COMPOSITION**

[Translated from Japanese]

[Translation No. LPX20237]

Translation Requested by: Wayne Mahoney 3M

Translation Provided by: Yoko and Bob Jasper  
Japanese Language Services  
16 Oakridge Drive  
White Bear Lake, MN 55110

(651) 426-3017 Fax (651) 426-8483  
e-mail: [bjasper@mediaone.net](mailto:bjasper@mediaone.net)

JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

PATENT JOURNAL (A)

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 2000-336109  
(P2000-336109A)

Technical Indication Section

Int. Cl.<sup>7</sup>:

C 08 F 4/00
C 08 G 59/02
65/10
65/18
85/00
C 08 F 4/00
C 08 G 59/02
65/10
65/18
85/00

Identification code:

Sequence Nos. for Office Use:

FI

Subject Code:

4J005 4J015 4J031 4J036

Filing No.:

Hei 11-147125

Filing Date:

May 26, 1999

Publication Date:

December 5, 2000

No. of Claims:

10 OL (Total of 9 pages in the [foreign] document)

Examination Request:

Not filed

CATALYST COMPOSITION AND CURABLE COMPOSITION

[*Shokubai soseibutsu oyobi kohkasei soseibutsu*]

Inventor(s):

Eiji Takahashi  
c/o Nippon Soda Co., Ltd.  
12-65 Minami Kaigan  
Goi, Ichihara-shi  
Chiba-ken

Akihiro Shirai  
c/o Nippon Soda Co., Ltd.  
12-65 Minami Kaigan  
Goi, Ichihara-shi  
Chiba-ken

Applicant(s):

000004307  
Nippon Soda Co., Ltd.  
2-2-1 Ote-machi  
Chiyoda-ku, Tokyo

Agent(s):

100107984  
Masaki Hirota  
Patent attorney

*[There are no amendments to this patent.]*

**(54) [Title of the Invention]**

Catalyst composition and curable composition

**(57) [Abstract]**

[Purpose] The purpose of the present invention is to produce a cationic polymerization catalyst with an absence of influence of residual acid without reducing curability and degrading properties of the cured cationic polymeric material and a curable resin composition containing the catalyst.

[Means of solution] Production of a curable resin composition is done with a photocationic polymerization initiator or thermocationic polymerization initiator, a compound insoluble or barely soluble in water or an organic compound that undergoes a neutralization reaction with the acid formed from the cationic polymerization initiator at the time of cationic polymerization after the curing reaction (for example, alkaline earth metal compounds such as calcium, magnesium, and strontium), and a cationic polymeric compound such as an epoxy composition or oxirane compound such as oxetane compound.

**[Claims of the invention]**

[Claim 1] A cationic polymerization catalyst composition characterized by the fact that the composition contains a cationic polymerization initiator and a compound capable of forming a water-insoluble or barely soluble compound upon entering into a neutralization reaction after forming the curing reaction with the acid generated from the cationic polymerization initiator at the time of cationic polymerization.

[Claim 2] The cationic polymerization catalyst composition described in Claim 1 characterized by the fact that the compound capable of forming a water-insoluble or barely soluble compound upon entering into a neutralization reaction after the curing reaction with the acid generated from the cationic polymerization initiator at the time of cationic polymerization is a water insoluble or barely soluble compound.

[Claim 3] The cationic polymerization catalyst composition described in Claim 1 characterized by the fact that the compound capable of forming a water-insoluble or barely soluble compound upon entering into a neutralization reaction after the curing reaction with the

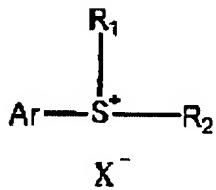
acid generated from the cationic polymerization initiator at the time of cationic polymerization is an alkaline earth metal compound or a complex salt of an alkaline earth metal that forms a water-insoluble or barely soluble compound.

[Claim 4] The cationic polymerization catalyst composition described in Claim 3 characterized by the fact that the alkaline earth metal is at least one type selected from among the alkaline earth metals calcium, magnesium, and strontium.

[Claim 5] The cationic polymerization catalyst composition described in one of Claims 1 through 4 characterized by the fact that the cationic polymerization initiator is a thermocationic polymerization initiator or photocationic polymerization initiator.

[Claim 6] The cationic polymerization catalyst composition described in Claim 5 characterized by the fact that the cationic polymerization initiator is the sulfonium salt shown in general formula (I) below

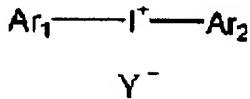
[Chemical formula 1]



General formula I

(Wherein, Ar is a phenyl group that may be substituted or a naphthyl group that may be substituted, R1 is an alkyl group of C1 to C8 or a phenyl group that may be substituted, R2 is a phenyl group that may be substituted, naphthyl group that may be substituted, an alkyl group,

cyclo alkyl group, alkenyl group, or indanyl group that may be substituted, and X is a nonnucleophilic anionic residue.) and/or the iodonium salt shown in general formula (II) below  
[Chemical formula 2]



General formula II

(Wherein, Ar1 and Ar2 are independently phenyl groups that may be substituted or naphthyl groups that may be substituted, and Y is a non-nucleophilic anionic residue.)

[Claim 7] A curable resin composition characterized by the fact that the cationic polymerization catalyst composition and cationic polymeric compound described in one of Claims 1 through 6 are included.

[Claim 8] The curable resin composition described in Claim 7 characterized by the fact that the cationic polymeric compound is an oxirane compound.

[Claim 9] The curable resin composition described in Claim 8 characterized by the fact that the oxirane compound is an epoxy compound or an oxetane compound.

[Claim 10] The curable resin composition described in one of Claims 7 through 9 characterized by the fact that the curable resin composition further includes a radical polymeric compound.

**[Detailed description of the invention]**

[0001]

[Technical field of the invention] The present invention pertains to a cationic polymerization catalyst composition or a curable resin composition containing said composition, and the invention further pertains to a cationic polymerization catalyst composition formed from the cationic polymerization initiator at the time of cationic polymerization and capable of improving the effect of residual ions included in the cured material of the cationic polymeric compound and a curable resin composition containing said compound. The curable resin composition of the present invention is capable of curing in a short time upon application of heat or light, and the cured material exhibits excellent properties; furthermore, the effect of residual ions contained in the cured cationic polymeric material can be improved; thus, the composition can be used effectively for molding resins, injection resins, paints, adhesives, sealing agents, inks, etc.

[0002]

[Prior art] In the past, onium salts such as sulfonium salts, ammonium salts, and phosphonium salts, silanol-aluminum compounds, etc. have been known as thermocationic polymerization initiators, and the above-mentioned thermocationic polymerization initiators are disclosed in patent publications such as:

Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 1-96169, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 2-1470, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 2-255647, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 2-268173, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 3-11044, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 3-115262, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 4-1177, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 4-327574, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 4-308563, Japanese Kokai

[Unexamined] Patent Application No. Hei 4-328106, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 5-132461, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 5-132462, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 5-140132, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 5-140209, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 5-140210, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 5-170737, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 5-230190, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 5-230189, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 6-271532, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 6-271544, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 6-321897, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 6-321195, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 6-345726, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 6-345733, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 6-814754, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 7-25852, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 7-25863, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 7-89909.

[0003] Furthermore, for photocationic polymerization initiators, onium salts such as sulfonium salts, iodonium salts, ammonium salts and phosphonium salts are known, and these photocationic polymerization initiators are disclosed in patent publications such as Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Sho 50-151997, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Sho 50-158680, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Sho 50-151996 and Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 2-178303, and are used as catalysts for curing of cationic polymeric compounds such as epoxy compound upon

application of radiations such as light, electron beam and X-ray beam.

[0004]

[Problems to be solved by the invention] In the curing system that utilizes a cationic polymerization catalyst, curing can be achieved in a short time, productivity is high, energy-savings and material-savings are possible and emission of carbon dioxide is reduced and that is desirable from the standpoint of environmental protection. However, a strong acid is used as the polymerization activator; thus, acid remains in the cured material. Furthermore, the majority of the acid undergoes decomposition and forms free hydrofluoric acid, thus, safety and corrosivity are important consideration. The easiest method to solve the above-mentioned problem is to use an alkaline compound in combination as a neutralizing agent for the acid, but curability is reduced significantly and elution of the neutralized salt occurs and properties of the cured material are adversely affected.

[0005] It had been thought that production of a composition having adequate curing properties without problems based on the residual acid is not possible. The present invention is based on the above background, and the purpose of the present invention is to produce a cationic polymerization catalyst with an absence of effect from residual acid without reducing curability and degrading the properties of the cured cationic polymeric compound and curable resin composition containing the catalyst.

[0006]

[Means to solve the problem] As a result of much research carried out by present inventors, a cationic polymerization catalyst with an absence of influence from residual acid without reducing curability and degrading the properties of the cured cationic polymeric material can be produced

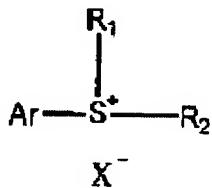
when a cationic polymerization catalyst composition containing a cationic polymerization initiator and a compound that after formation of the curing reaction provides neutralization of the acid of the cationic polymerization initiator generated at the time of cationic polymerization and the compound formed is a water-insoluble or barely soluble compound, that is, a compound that undergoes a neutralization reaction with the acid generated by the cationic polymerization initiator at the time of cationic polymerization, is used, and the present invention was accomplished.

[0007] Thus, the present invention is a cationic polymerization catalyst composition characterized by the fact that the composition contains a cationic polymerization initiator and a compound capable of forming a water-insoluble or barely soluble compound that, after the curing reaction, enters into a neutralization reaction with the acid generated by the cationic polymerization initiator at the time of cationic polymerization (Claim 1), the cationic polymerization catalyst composition described in Claim 1 characterized by the fact that the compound capable of forming a water-insoluble or barely soluble compound upon entering into a neutralization reaction after the curing reaction with the acid generated from the cationic polymerization initiator at the time of the cationic polymerization is a water-insoluble or barely soluble compound (Claim 2), the cationic polymerization catalyst composition described in Claim 1 characterized by the fact that the compound capable of forming, after the curing reaction, a water-insoluble or barely soluble compound upon entering into a neutralization reaction with the acid material generated from the cationic polymerization initiator at the time of cationic polymerization which compound is an alkaline earth metal compound or a complex salt of an alkaline earth metal that is a water-insoluble or barely soluble compound (Claim 3), the cationic

polymerization catalyst composition described in Claim 3 characterized by the fact that the alkaline earth metal is at least one type selected from among the alkaline earth metals calcium, magnesium, and strontium (Claim 4), and the cationic polymerization catalyst composition described in one of Claims 1 through 4 characterized by the fact that the cationic polymerization initiator is a thermocationic polymerization initiator or photocationic polymerization initiator (Claim 5).

[0008] Furthermore, the present invention is the cationic polymerization catalyst composition described in claim 5 characterized by the fact that the cationic polymerization initiator is the sulfonium salt shown in general formula (I) below

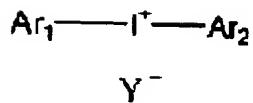
[Chemical formula 3]



General formula (I)

(Wherein, Ar is a phenyl group that may be substituted or a naphthyl group that may be substituted, R1 is an alkyl group with C1 through C8 or a phenyl group that may be substituted, R2 is a phenyl group that may be substituted, naphthyl group that may be substituted, an alkyl group, cyclo alkyl group, alkenyl group, or indanyl group that may be substituted, and X is a non-nucleophilic anionic residue.) and/or the iodonium salt shown in general formula (II) below

[Chemical formula 4]



## General formula (II)

(Wherein, Ar1 and Ar2 are independently a phenyl group that may be substituted or a naphthyl group that may be substituted, and Y is a non-nucleophilic anionic residue.) (Claim 6).

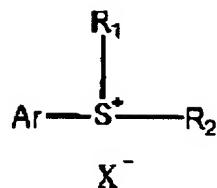
[0009] Furthermore, the present invention is a curable resin composition characterized by the fact that the cationic polymerization catalyst composition and cationic polymeric compound described in one of Claims 1-6 is included (Claim 7), the curable resin composition described in Claim 7 characterized by the fact that the cationic polymeric compound is an oxirane compound (Claim 8), the curable resin composition described in Claim 8 characterized by the fact that the oxirane compound is an epoxy compound or oxetane compound (Claim 9), and the curable resin composition described in one of Claims 7 through 9 characterized by the fact that the curable resin composition further includes a radical polymeric compound (Claim 10).

[0010]

[Embodiment of the invention] For the cationic polymerization initiator used in the present invention, onium salts such as sulfonium salts, iodonium salts, ammonium salts, and phosphonium salts can be mentioned, and among those listed above, sulfonium salts and iodonium salts are especially desirable, and the sulfonium salts and iodonium salts shown in the following general formula (I) and general formula (II) are especially desirable.

[0011]

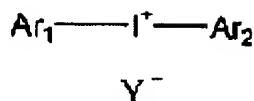
[Chemical formula 5]



General formula (I)

[0012]

[Chemical formula 6]



General formula (II)

[0013] In general formula (I), Ar is a phenyl group that may be substituted or a naphthyl group that may be substituted. For specific examples of substituents, alkyl groups such as methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, butyl group, isobutyl group, t-butyl group, pentyl group and hexyl group, alkoxy groups such as methoxy group, ethoxy group, propyl group, butoxy group, hexyloxy group, decyloxy group, and dodecyloxy group, carbonyl groups such as acetoxy group, propionyloxy group, decyl carbonyloxy group, dodecyl carbonyloxy group, methoxy carbonyloxy group, ethoxy carbonyloxy group, and benzoyloxy carbonyloxy group, phenyl thio group, halogens such as fluorine, chlorine, bromine, and iodine, cyano group,

nitro group, and hydroxy group, etc. can be mentioned. Furthermore, the position of the substituent is not especially limited.

[0014] R1 is an alkyl group of C1 to C8 or a phenyl group that may be substituted. For specific examples of alkyl group with C1 to C8, methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, butyl group, isobutyl group, pentyl group, hexyl group, etc. can be mentioned. Furthermore, for substituents of phenyl groups that may be substituted, alkyl groups such as methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, butyl group, isobutyl group, t-butyl group, pentyl group and hexyl group, alkoxy groups such as methoxy group, ethoxy group, propyl group, butoxy group, hexyloxy group, decyloxy group, and dodecyloxy group, carbonyl groups such as acetoxy group, propionyloxy group, decyl carbonyloxy group, dodecyl carbonyloxy group, methoxy carbonyloxy group, ethoxy carbonyloxy group, and benzyloxy carbonyloxy group, phenyl thio group, halogen atoms such as fluorine, chlorine, bromine, and iodine, cyano group, nitro group, and hydroxy group, etc. can be mentioned. Furthermore, the position of substituent is not especially limited.

[0015] R2 is a phenyl group that may be substituted, naphthyl group that may be substituted, alkyl group, cyclo alkyl group, alkenyl group, or indanyl group that may be substituted. In specific terms, phenyl group or naphthyl group in which the position of substituent is not especially limited, for example, an alkyl group such as methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, butyl group, isobutyl group, t-butyl group, pentyl group and hexyl group, alkoxy groups such as methoxy group, ethoxy group, propyl group, butoxy group, hexyloxy group, decyloxy group, and dodecyloxy group, carbonyl groups such as acetoxy group, propionyloxy group, decyl carbonyloxy group, dodecyl carbonyloxy group, methoxy carbonyloxy group,

ethoxy carbonyloxy group, and benzyloxy carbonyloxy group, phenyl thio group, halogen atoms such as fluorine, chlorine, bromine, and iodine, cyano group, nitro group, and hydroxy group, etc., alkyl group that may be substituted with alkoxy groups such as methoxy group, ethoxy group, propyl group, butoxy group, hexyloxy group, decyloxy group, and dodecyloxy group, carbonyl groups such as acetoxy group, propionyloxy group, decyl carbonyloxy group, dodecyl carbonyloxy group, methoxy carbonyloxy group, ethoxy carbonyloxy group, and benzyloxy carbonyloxy group, phenyl thio group, halogen atoms such as fluorine, chlorine, bromine, and iodine, cyano group, nitro group, and hydroxy group in which the position of the substituent is not especially limited; furthermore, bicyclo alkyl groups such as cyclohexanyl group, cyclohexanonyl group, cyclopentyl group, 1-acenaphthenyl group, bicyclononyl group, norbonyl group, coumarinyl group, dihydrobenzofranyl group and camphor group, alkenyl group, 1-indanyl group, 2-indanyl group, etc. can be mentioned.

[0016] X is a nonnucleophilic anionic residue, and in specific terms,  $B(C_6F_5)_4$ ,  $SbF_6$ ,  $AsF_6$ ,  $PF_6$ ,  $BF_4$ , etc. can be mentioned.

[0017] In general formula (II), Ar1 and Ar2 are each independently a phenyl group that may be substituted or a naphthyl group that may be substituted. For specific examples, alkyl groups such as methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, butyl group, isobutyl group, t-butyl group, pentyl group and hexyl group, alkoxy groups such as methoxy group, ethoxy group, propyl group, butoxy group, hexyloxy group, decyloxy group, and dodecyloxy group, carbonyl groups such as acetoxy group, propionyloxy group, decyl carbonyloxy group, dodecyl carbonyloxy group, methoxy carbonyloxy group, ethoxy carbonyloxy group, and benzyloxy carbonyloxy group, phenyl thio group, halogen atoms such as fluorine, chlorine, bromine, and

iodine, cyano group, nitro group, and hydroxy group, etc. can be mentioned. Furthermore, the position of substituent is not especially limited.

[0018] Y is a nonnucleophilic anionic residue, and in specific terms,  $B(C_6F_5)_4$ ,  $SbF_6$ ,  $AsF_6$ ,  $PF_6$ ,  $BF_4$ , etc. can be mentioned.

[0019] Furthermore, for the acid material generated from the above-mentioned cationic polymerization initiator at the time of cationic polymerization, in specific terms,  $HPF_6$ ,  $HBF_4$ ,  $HSbF_6$ , etc. can be mentioned; and furthermore, the decomposition of these,  $HF$ , etc. can be mentioned.

[0020] For the compound that undergoes a neutralization reaction with the acid material generated from the cationic polymerization initiator at the time of cationic polymerization after the curing reaction and formed a water insoluble or barely soluble compound (hereinafter referred to as "neutralizing agent"), it is not especially limited as long as the compound undergoes a reaction with the acid material generated from the cationic polymerization initiator at the time of cationic polymerization after the curing reaction and is a compound in which the compound produced as a result of the reaction with the acid material becomes a water insoluble or barely soluble compound, and a water insoluble or barely soluble neutralizing agent is further desirable. In this case, the water insoluble or barely soluble compound means a compound having solubility with water (g number of the solute capable of undergoing dissolving in 100 g of water at room temperature) of 1.0 g or below, preferably, 0.1 g or below.

[0021] For the neutralizing agent, oxides of alkaline earth metals, alkaline earth metal such as weak acid salt of alkaline earth metal, for example, carbonic acid and carboxylic acid, namely, magnesium compound, calcium compound, strontium compound, and complex salts of these

alkaline earth metal compounds can be mentioned.

[0022] Furthermore, among the above-mentioned alkaline earth metal compounds and complex salts thereof, those having a low solubility with water are used. Furthermore, the smaller the particle diameter of the alkaline earth metal compounds or complex salt thereof used, the more effectively it is and the transparency of the cured material can be further increased. Furthermore, in order to further increase the solubility of the alkaline earth metal compound or complex salt thereof with the resin, coupling treatment can be performed to a degree that does not interfere with the performance and curability.

[0023] For specific examples of neutralizing agents, compounds listed below can be mentioned.

For magnesium compound, magnesium hydroxide, magnesium oxide, magnesium carbonate, magnesium citrate, hydrogen magnesium citrate, magnesium silicate, magnesium phosphate, magnesium hydrogen phosphate, magnesium gluconate, magnesium phenoxy acetate, magnesium acetyl acetate, magnesium 2-ethyl butyrate, magnesium-4-nitrobenzyl malonate, etc. can be mentioned.

[0024] Furthermore, for calcium compounds, calcium hydroxide, calcium oxide, calcium carbonate, calcium citrate, calcium ascorbate, calcium silicate, calcium phosphate, calcium hydrogen phosphate, calcium magnesium silicate, calcium titanate, calcium tungstate, calcium molybdate, calcium oxide, calcium acetate, calcium benzoate, calcium propionate, calcium lactate, calcium thioglycolate, calcium alginate, calcium sodium alginate, calcium gluconate, calcium hopantenate, phytin, calcium oxalate, calcium pantotate, calcium glycerophosphate, polycalcium methacrylate, calcium lactopionate, calcium acetyl acetate, calcium mesotartrate, calcium mesoxalate, calcium-3-methyl-2-oxobutylate, calcium 4-methyl-2-oxovarate, calcium

phenyl pyruvanate, cellulose hydroxy apatite, calcium sorbate, etc. can be mentioned.

[0025] Furthermore, for strontium compounds, strontium carbonate, strontium titanate, strontium acetate, strontium oxalate, strontium hydroxide, strontium oxide, strontium peroxide, etc. can be mentioned.

[0026] For additional compounds having effect similar to those above-mentioned alkaline earth metal compounds or complex salts thereof, compounds such as nickel, lead, aluminum, gallium, indium, yttrium, lanthanum, cerium, samarium, erbium, manganese (II), vanadium (III), molybdenum (III), iron (III) and bismuth (III) can be mentioned, and the above-mentioned compounds can be used in combined with the above-mentioned alkaline earth metal compounds. Furthermore, ordinary ion trapping agents (for example, Iguze of Toa Gosei Co., Ltd.) can be used in combination.

[0027] The cationic polymeric compound used in the curable resin composition of the present invention is not especially limited as long as monomers, oligomers or polymers having a known cationic polymeric compounds, and for example, those listed below can be mentioned, and epoxy compound or oxirane compound such as oxetane compound is further desirable.

[0028] (a) For vinyl compound, styrene compounds such as styrene,  $\alpha$ -methyl styrene, p-methoxy styrene, and p-t-butoxy styrene, alkyl vinyl ether compounds such as methyl vinyl ether, n-butyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, isobutyl ether, cyclohexyl vinyl ether, 2-chloroethyl vinyl ether, 2-phenoxy ethyl vinyl ether, 2-hydroxy ethyl vinyl ether, 4-hydroxy butyl vinyl ether, stearyl vinyl ether, and 2-acetoxy ethyl vinyl ether, alkenyl vinyl ether compounds such as allyl vinyl ether, 2-methacryloyloxy ethyl vinyl ether and 2-acryloyloxy ethyl vinyl ether, aryl vinyl ether compounds such as phenyl vinyl ether, and p-methoxy phenyl vinyl ether, cationic

polymeric nitrogen-containing compounds such as N-vinyl carbazole, and N-vinyl pyrrolidone, polyfunctional vinyl compounds such as butane diol divinyl ether, triethylene glycol divinyl ether, cyclohexane diol divinyl ether, 1,4-benzene dimethanol divinyl ether, hydroquinone divinyl ether, and resorcinol vivinyl ether, etc. can be mentioned.

[0029] (b) For exposed compounds, monofunctional monomers such as phenyl glycidyl ether, p-tert-butyl phenyl glycidyl ether, butyl glycidyl ether, 2-ethyl hexyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, 1,2-butylene oxide, 1,3-butadiene monoxide, 1,2-dodecylene oxide, epichlorohidrin, 1,2-epoxy decane, ethylene oxide, propylene oxide, styrene oxide, cyclohexene oxide, 3-methacryloyloxy methyl cyclohexene oxide, 3-acryloyloxy methyl cyclohexene oxide, and 3-vinyl cyclohexene oxide, polyfunctional epoxy compounds such as 1,1,3-tetradecadiene dioxide, limonene dioxide, 3,4-epoxy cyclohexyl methyl-(3,4-epoxy cyclohexyl) carboxylate, di(3,4-epoxy cyclohexyl)adipate, bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, o-, m-, p-cresol novolak type epoxy resin, phenol novolak type epoxy resin, and poly glycidyl ether of polyhydric alcohol can be mentioned.

[0030] (c) For bicyclo orthoester compounds, compounds such as 1-phenyl-4-ethyl-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octane and 1-ethyl-4-hydroxy methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octane can be mentioned. [0031] (d) For spiro ortho carbonate compounds, compounds such as 1,5,7,11-tetraoxaspiro[5,5]undecane, 3,9-dibenzyl-1,5,7,11-tetraoxaspiro[5,5]undecane, 1,4,6-trioxaspiro[4,4]nonane, 2-methyl-1,4,6-trioxaspiro[4,4]nonane, and 1,4,6-trioxaspiro[4,5]-decane can be mentioned.

[0032] (e) For oxetane compound, compounds such as 3,3-dimethyl oxetane, 3,3-bis(chloromethyl)oxetane, 2-hydroxy methyl oxetane, 3-methyl-3-oxetane methanol, 3-methyl-3-

methoxy methyl oxetane, 3-ethyl-3-phenoxy methyl oxetane, resorcinol bis(3-methyl-3-oxetanyl ethyl) ether, and m-xylylene bis(3-ethyl-3-oxetanyl ethyl ethyl ether) can be mentioned.

Furthermore, one type, or two or more different types of the above-mentioned compounds can be mixed and used in combination.

[0033] The mixing ratio of the cationic polymerization initiator, neutralizing agent, and cationic polymeric compound included in the curable resin composition of the present invention is not especially limited, and the mixing ratio of the cationic polymerization initiator and cationic polymeric compound is 0.01 to 20 parts by weight, preferably, 0.1 to 10 parts by weight, of cationic polymerization initiator for 100 parts by weight of the cationic polymeric compound is suitable. When the mixing ratio of the cationic polymerization initiator is inadequate, curability of the cationic polymeric compound becomes inadequate, and when the mixing ratio is too much, properties of the cured material become inferior. Furthermore, the mixing ratio of the neutralizing agent and cationic polymeric compound is not especially limited, and in general, 0.1 to 50 parts by weight, preferably, 0.5 to 20 parts by weight, of neutralizing agent is used for 100 parts by weight of the cationic polymeric compound. Furthermore, known additives commonly used for curable resin compositions can be further included in the curable resin composition of the present invention.

[0034] When a thermocationic polymerization initiator is used as a cationic polymerization initiator of the cationic polymerization catalyst composition of the present invention, curing of the curable resin composition can be achieved by heat. The curing temperature depends on the thermocationic polymerization initiator used and in general, the temperature is in the range of ambient temperature to 230°C, and in the range of 70°C to 180°C is especially desirable.

[0035] Furthermore, when a photocationic polymerization initiator is used as a cationic polymerization initiator in the cationic polymerization catalyst composition of the present invention, curing can be carried out for the curable resin composition by radiation, as well. For the light source used in this case, a low-pressure mercury lamp, medium-pressure mercury lamp, high-pressure mercury lamp, super high-pressure mercury lamp, metal halide lamp, xenon lamp, carbon arc lamp, etc. can be used. Furthermore, a beam from a laser such as a semiconductor laser, argon laser and He-Cd laser, electron beams such as  $\alpha$ -beam,  $\beta$ -beam, gamma-beam, neutron beam, and accelerated electron beam can be used, as well. Furthermore, when an appropriate sensitizer such as thioxanthone is used, the photocurability can be increased further.

[0036] In order to control properties of the cured material made of the curable resin composition of the present invention or curability of the material, a radical polymeric compound may be added. The radical polymeric compound used in this case is not especially limited and radical polymeric monomers, oligomers and polymers can be used, and an unsaturated ester compounds are further desirable in this case, and for examples of radical polymeric monomers, monofunctional or polyfunctional acrylate or methacrylate monomers can be mentioned. For examples of radical polymeric oligomers, epoxy acrylate, epoxy methacrylate, polyester acrylate, polyester methacrylate, polyether acrylate, polyether methacrylate, polyurethane acrylate, polyurethane methacrylate, polybutadiene acrylate, polybutadiene methacrylate, etc. can be mentioned. For examples of radical polymeric polymers, each acrylate and methacrylate of polyester, polybutadiene, polyether, urethane, epoxy, unsaturated polyester, etc., can be mentioned. Furthermore, as a radical polymeric reactive diluent, acrylate monomers such as acrylic acid, and ethyl acrylate, methacrylate monomers such as methacrylic acid, and methyl

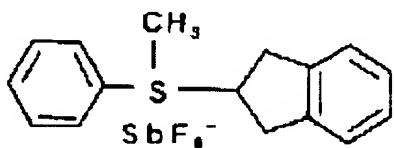
acrylate, styrene, etc. can be mentioned.

[0037]

[Application Examples] In the following, the present invention is further explained with application examples, but the technological range of the present invention is not limited to the application examples below. Furthermore, in the application examples shown below, alicyclic epoxy compound, "UVR-6110", of UCC Co., Ltd., and bisphenol A type epoxy compound, "KRM-2410", of Asahi Denka Co., Ltd., were used as cationic polymeric compounds, and a photocationic polymerization initiator, "UVI-6990" of UCC Co., Ltd. was used as a photocationic polymerization initiator, and the compound shown in the following general formula (III) was used as a thermocationic polymerization initiator. Furthermore, for the alkaline earth metal chloride used as the neutralizing compound, a compound purchased as a reagent was used and for magnesium oxide, a compound with a particle diameter of 0.05 µm was used and for strontium carbonate, a compound with a particle diameter of 10 µm was used.

[0038]

[Chemical formula 7]



General formula (III)

[0039] Application Example 1

For 100 parts by weight of a cationic polymeric compound, "UVR-6100", 4 parts by weight of

photocationic polymerization initiator "UVI-6990" and [sic] of calcium carbonate, as a neutralizing agent, were added and kneading was performed by triple roll. A measurement was performed for the reduction rate of the absorption of epoxy in the above-mentioned mixture at  $790\text{ cm}^{-1}$  by a mercury lamp with illumination of  $495\text{ mw/cm}^2$  using a FT-IR (MAGNA760) of Nicolet Co., Ltd. in real time. The results obtained (reactivity after UV irradiation) is shown in Table I below. As shown in Table I, reduction in the photocurability as a result of mixing of calcium carbonate was not observed.

[0040]

[Table I]

Amount calcium carbonate added	Reactivity after 2 seconds	Reactivity after 10 seconds	Reactivity after 30 seconds
None	30.7%	48.0%	58.7%
1 parts by weight	30.4%	47.4%	58.2%
2 parts by weight	30.4%	48.1%	58.9%
5 parts by weight	30.7%	49.0%	59.2%
10 parts by weight	31.1%	48.5%	58.5%

[0041] Application Example 2

For 100 parts by weight of a cationic polymeric compound, "UVR-6100", 4 parts by weight of photocationic polymerization initiator "UVI-6990", 2 parts by weight of magnesium carbonate, magnesium oxide or calcium carbonate, as a neutralizing agent, were added and kneading was done by triple roll. Measurements were made of the reduction rate of the absorption of epoxy in the above-mentioned mixture at  $790\text{ cm}^{-1}$  by a mercury lamp with illumination of  $20\text{ mw/cm}^2$  using a FT-IR (MAGNA760) of Nicolet Co., Ltd. in real time. The results obtained (reactivity after UV irradiation) is shown in Table II below. As shown in Table II, a reduction in photocurability as a result of mixing of each neutralizing agent was not observed.

[0042]

[Table II]

Alkaline earth metal compound	Reactivity after 2 seconds	Reactivity after 10 seconds	Reactivity after 30 seconds
None	27.1%	46.4%	55.9%
Magnesium carbonate	26.3%	45.7%	55.2%
Magnesium oxide	26.7%	44.9%	55.6%
Strontium carbonate	26.7%	47.0%	56.9%

[0043] Application Example 3

For 100 parts by weight of a cationic polymeric compound, "UVR-6100", a photocationic polymerization initiator, "UVI-6990", and 2 parts by weight of calcium sodium alginate, calcium thioglycolate, calcium pantothenate or magnesium hydroxide [sic] as a neutralizing agent, were added and kneading was done by a triple roll. Measurement of the reduction rate of the absorption of the epoxy in the above-mentioned mixture at  $495\text{ cm}^{-1}$  by a mercury lamp with illumination of  $20\text{ mw/cm}^2$  using a FT-IR (MAGNA760) of Nicolet Co., Ltd. was done in real time. The results obtained (reactivity after UV irradiation) is shown in Table III below. As shown in Table III, a reduction in photocurability as a result of mixing of each neutralizing agent was not observed.

[0044]

[Table III]

Alkaline earth metal compound	Reactivity after 2 seconds	Reactivity after 10 seconds	Reactivity after 30 seconds
None	25.1%	42.7%	50.0%
Calcium sodium alginate	24.8%	41.9%	49.1%
Calcium thioglycolate	24.8%	41.9%	48.6%
Calcium pantothenate	24.6%	42.1%	48.2%
Magnesium hydroxide	24.4%	42.6%	49.9%
Calcium hydroxide	24.6%	42.0%	48.9%

[0045] Application Example 4

For 100 parts by weight of a cationic polymeric compound, "KRM-2410", 2 parts by weight of 50% solution prepared by dissolving the thermocationic polymerization initiator shown in the aforementioned general formula (III) in gamma-butylocactone, calcium compound, and magnesium compound or strontium compound, as a neutralizing agent, were added and kneading was performed by triple roll. Subsequently, 10 g of the above-mentioned mixture was poured into an aluminum cup, and curing was done in an oven at a temperature of 130°C for 30 minutes. The cured state is shown in Table IV below. As shown in Table IV, a reduction in thermocurable performance was absent as a result of mixing with a calcium compound, magnesium compound, and strontium compound.

[0046]

[Table IV]

Number	Alkaline earth metal compound	Amount of alkaline earth metal compound added	Curing state
1	None	—	Curing achieved
2	Calcium carbonate	1.26 parts by weight	Curing achieved as in 1
3	Calcium carbonate	2.52 parts by weight	Curing achieved as in 1
4	Calcium citrate	2.39 parts by weight	Curing achieved as in 1
5	Calcium citrate	4.78 parts by weight	Curing achieved as in 1
6	Calcium phosphate	1.30 parts by weight	Curing achieved as in 1
7	Calcium phosphate	2.60 parts by weight	Curing achieved as in 1
8	Calcium silicate	1.46 parts by weight	Curing achieved as in 1
9	Calcium silicate	2.92 parts by weight	Curing achieved as in 1
10	Calcium sodium alginate	2.50 parts by weight	Curing achieved as in 1
11	Calcium thioglycolate	2.32 parts by weight	Curing achieved as in 1
12	Calcium hydroxide	0.93 parts by weight	Curing achieved as in 1
13	Magnesium carbonate	1.22 parts by weight	Curing achieved as in 1
14	Magnesium carbonate	2.44 parts by weight	Curing achieved as in 1
15	Magnesium hydrogen phosphate	2.19 parts by weight	Curing achieved as in 1
18	Magnesium hydrogen phosphate	4.38 parts by weight	Curing achieved as in 1
17	Magnesium oxide	0.51 parts by weight	Curing achieved as in 1
18	Magnesium oxide	1.01 parts by weight	Curing achieved as in 1
19	Magnesium hydroxide	0.74 parts by weight	Curing achieved as in 1
20	Strontium carbonate	1.86 parts by weight	Curing achieved as in 1
21	Strontium carbonate	3.71 parts by weight	Curing achieved as in 1

[0047] Application Example 5

The cured material produced in the thermocuring test of Application Example 4 was pulverized and extraction was done under reflux conditions for 18 hours with 50 ml of distilled water.

Separation of the solid material from the solution was done to yield a total of 100 ml of solution.

The conditions used and the results obtained are shown in Table V below. As shown in Table

V, in a cured material mixed with a calcium compound, magnesium compound, or strontium compound, a reduction in pH is avoided based on trapping of the cation and an increase in the concentration of free fluoride ion was prevented.

[0048]

[Table V]

No. of thermally cured material	Amount of thermal curing material used	pH	Fluoride ion concentration
1	9.07g	3.00	30.64 ppm
2	9.39g	7.20	2.39 ppm
4	9.13g	4.65	4.22 ppm
6	9.29g	3.40	12.44 ppm
8	9.39g	6.33	6.43 ppm
12	9.55g	10.12	0.69 ppm
13	9.64g	6.45	1.01 ppm
15	9.52g	3.25	20.29 ppm
17	9.50g	5.09	0.44 ppm
19	9.53g	6.22	2.12 ppm
20	9.49g	6.07	0.47 ppm

[0049]

[Effect of the invention] Curing in a short time is made possible by heat or light when the curable resin composition of the present invention is used and the cured material exhibits excellent properties, and the effect of the ions remaining in the cationic polymeric curable material can be reduced; thus, the composition can be used effectively for molding resins, injection resins, paints, adhesives, sealing agents, inks, etc.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-336109

(P2000-336109A)

(43)公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
C 08 F 4/00		C 08 F 4/00	4 J 0 0 5
C 08 G 59/02		C 08 G 59/02	4 J 0 1 5
65/10		65/10	4 J 0 3 1
65/18		65/18	4 J 0 3 6
85/00		85/00	

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平11-147125	(71)出願人	000004307 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(22)出願日	平成11年5月26日 (1999.5.26)	(72)発明者	高橋 栄治 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達 株式会社機能製品研究所内
		(72)発明者	白井 昭宏 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達 株式会社機能製品研究所内
		(74)代理人	100107984 弁理士 廣田 雅紀

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 触媒組成物及び硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 カチオン重合性化合物の硬化性や硬化物特性を低下させることなく、残存する酸の影響を克服したカチオン重合触媒組成物及びそれを含む硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 光カチオン重合開始剤又は熱カチオン重合開始剤と、カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水又は有機化合物に不溶性又は難溶性化合物を生成する水又は有機化合物に不溶性又は難溶性の化合物（例えば、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム等アルカリ土類金属塩化合物）と、エポキシ化合物又はオキセタン化合物等のオキシラン化合物などのカチオン重合性化合物から硬化性樹脂組成物を調製する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン重合開始剤と、カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物とを含有することを特徴とするカチオン重合触媒組成物。

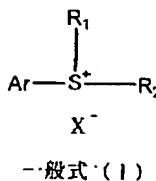
【請求項2】 カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物が、水に不溶性又は難溶性の化合物であることを特徴とする請求項1記載のカチオン重合触媒組成物。

【請求項3】 カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物が、アルカリ土類金属塩化合物又はアルカリ土類金属塩化合物との複塩であることを特徴とする請求項1記載のカチオン重合触媒組成物。

【請求項4】 アルカリ土類金属が、カルシウム、マグネシウム、及びストロンチウムより選ばれる少なくとも1種以上のアルカリ土類金属であることを特徴とする請求項3記載のカチオン重合触媒組成物。

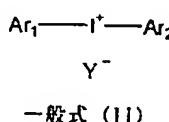
【請求項5】 カチオン重合開始剤が、熱カチオン重合開始剤又は光カチオン重合開始剤であることを特徴とする請求項1～4のいずれか記載のカチオン重合触媒組成物。

【請求項6】 カチオン重合開始剤が、一般式(I)  
【化1】



(式中、Arは置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基を表わし、R<sub>1</sub>はC1～C8のアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表わし、R<sub>2</sub>は置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいナフチル基、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はイソダニル基を表わし、Xは非求核性のアニオン残基を表わす。)で表わされるスルホニウム塩、及び／又は一般式(II)

【化2】



(式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基を表わし、Yは非求核性のアニオン残基を表わ

す。)で表わされるヨウドニウム塩化合物であることを特徴とする請求項5記載のカチオン重合触媒組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか記載のカチオン重合触媒組成物とカチオン重合性化合物とを含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 カチオン重合性化合物が、オキシラン化合物であることを特徴とする請求項7記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項9】 オキシラン化合物が、エポキシ化合物又はオキセタン化合物であることを特徴とする請求項8記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項10】 硬化性樹脂組成物が、さらにラジカル重合性化合物を含むことを特徴とする請求項7～9のいずれか記載の硬化樹脂性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カチオン重合触媒組成物やそれを含む硬化性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生し、カチオン重合性化合物の硬化物中に残存するイオンの影響を改善することが可能なカチオン重合触媒組成物やそれを含む硬化性樹脂組成物に関する。本発明の硬化性組成物は、加熱又は光により、短時間で硬化することが可能であり、その硬化物は優れた特性を有するとともに、カチオン重合性硬化物中に残存するイオンの影響を改善できるため、これまで適応が困難と思われていた成型樹脂、注型樹脂、塗料、接着剤、封止剤及びインキ等へ好適に用いることができる。

## 【0002】

【従来の技術】従来、熱カチオン重合開始剤として、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩及びシラノール・アルミニウム錯体等が知られており、例えば、これら熱カチオン重合開始剤は、特開平1-96169号公報、特開平2-1470号公報、特開平2-255646号公報、特開平2-268173号公報、特開平3-11044号公報、特開平3-115262号公報、特開平4-1177号公報、特開平4-327574号公報、特開平4-308563号公報、特開平4-328106号公報、特開平5-132461号公報、特開平5-132462号公報、特開平5-140132号公報、特開平5-140209号公報、特開平5-140210号公報、特開平5-170737号公報、特開平5-230190号公報、特開平5-230189号公報、特開平6-271532号公報、特開平6-271544号公報、特開平6-321897号公報、特開平6-321195号公報、特開平6-345726号公報、特開平6-345733号公報、特開平6-814754号公報、特開平7-25852号公報、特開平7-25863号公報、特開平7-89909号公報等に記載されている。

【0003】また、光カチオン重合開始剤として、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩が知られており、これら光カチオン重合開始剤は、例えば、特開昭50-151997号公報、特開昭50-158680号公報、特開昭50-151996号公報、特開平2-178303号公報等に記載されており、光、電子線、X線等の放射線によりエポキシ化合物等のカチオン重合性化合物を硬化させる触媒として使用できることが記載されている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】カチオン重合触媒を用いる硬化システムは、短時間で硬化することが可能なため、生産性が高く、省エネ・省資源に適しており、炭酸ガス排出が少なくなることから環境面でも優れている。しかも、硬化モノマーにエポキシ化合物を使用できるため、硬化物物性にも優れていると言われている。しかし、カチオン硬化システムは、重合活性種に強酸を利用しているため、硬化物に酸が残存することになる。また、その多くは分解してフッ化水素酸を遊離してくるため、安全性や腐食性に問題があることが指摘されている。これを解決する最も簡単な方法は、酸の中和剤として塩基性化合物を併用することであるが、この場合確かに酸性イオンの影響は無くなることになるが、硬化性が極端に悪くなることや中和塩が溶出し、硬化物の物性に悪影響を与えることがあることが問題になる。

【0005】これらのことから、現状ではカチオン重合触媒を使用した硬化系では、実用性のある硬化性や硬化物物性を満足し、残存する酸の影響を克服した粗成物を得ることは困難であるとされてきた。本発明は、これらの事情からなされたものであり、その課題は、カチオン重合性化合物の硬化性や硬化物特性を低下させることなく、残存する酸の影響を克服したカチオン重合触媒組成物及びそれを含む硬化性樹脂組成物を提供することにある。

#### 【0006】

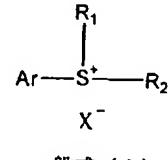
【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するため鋭意検討したところ、カチオン重合開始剤、及びアルカリ土類金属塩化合物等のカチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に反応して中和する化合物であって、酸性物質と反応して生成した化合物が水に対して不溶性又は難溶性化合物である化合物、すなわちカチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物からなるカチオン重合触媒組成物を使用することで、カチオン重合性化合物の硬化性や硬化物特性を低下させることなく、残存する酸の影響を克服した硬化性樹脂組成物となることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、カチオン重合開始剤

と、カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物とを含有することを特徴とするカチオン重合触媒組成物（請求項1）や、カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物が、アルカリ土類金属塩化合物又はアルカリ土類金属塩化合物との複塩であることを特徴とする請求項1記載のカチオン重合触媒組成物（請求項2）や、カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物が、アルカリ土類金属塩化合物又はアルカリ土類金属塩化合物との複塩であることを特徴とする請求項1記載のカチオン重合触媒組成物（請求項3）や、アルカリ土類金属が、カルシウム、マグネシウム、及びストロンチウムより選ばれる少なくとも1種以上のアルカリ土類金属であることを特徴とする請求項3記載のカチオン重合触媒組成物（請求項4）や、カチオン重合開始剤が、熱カチオン重合開始剤又は光カチオン重合開始剤であることを特徴とする請求項1～4のいずれか記載のカチオン重合触媒組成物（請求項5）に関する。

【0008】また本発明は、カチオン重合開始剤が、一般式（I）

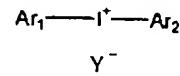
#### 【化3】



一般式（I）

（式中、Arは置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基を表わし、R<sub>1</sub>はC1～C8のアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表わし、R<sub>2</sub>は置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいナフチル基、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はインダニル基を表わし、Xは非求核性のアニオン残基を表わす。）で表わされるスルホニウム塩、及び／又は一般式（II）

#### 【化4】



一般式（II）

（式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基を表わし、Yは非求核性のアニオン残基を表わす。）で表わされるヨウドニウム塩化合物であることを特徴とする請求項5記載のカチオン重合触媒組成物（請求項6）に関する。

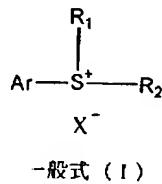
【0009】さらに本発明は、請求項1～6のいずれか記載のカチオン重合触媒組成物とカチオン重合性化合物とを含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物（請求項7）や、カチオン重合性化合物が、オキシラン化合物であることを特徴とする請求項7記載の硬化性樹脂組成物（請求項8）や、オキシラン化合物が、エポキシ化合物又はオキセタン化合物であることを特徴とする請求項8記載の硬化性樹脂組成物（請求項9）や、硬化性樹脂組成物が、さらにラジカル重合性化合物を含むことを特徴とする請求項7～9のいずれか記載の硬化樹脂性組成物（請求項10）に関する。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明におけるカチオン重合開始剤としては、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩等が使用でき、中でもスルホニウム塩やヨードニウム塩が好ましく使用され、特に下記一般式（I）及び一般式（II）で表されるスルホニウム塩やヨードニウム塩が好ましい。

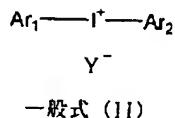
## 【0011】

## 【化5】



## 【0012】

## 【化6】



【0013】一般式（I）中、Arは置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基を表わす。置換基としては具体的に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等を例示することができる。また、置換位置は特に制限されない。

【0014】R<sub>1</sub>は、C1～C8のアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表わす。具体的に、C1～C8のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ベ

ンチル基、ヘキシル基等を例示することができる。また、置換されていてもよいフェニル基の置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等を例示することができ、置換位置は特に限定されない。

【0015】R<sub>2</sub>は、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいナフチル基、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はインダニル基を表わす。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等で特に置換位置を制限されずに置換されていてもよいフェニル基もしくはナフチル基や、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、もしくはフェニル基等で特に置換位置を制限されずに置換されていてもよいアルキル基や、シクロヘキシリ基や、シクロヘキサノニル基や、シクロベンチル基や、1-アセナフテニル基や、ビシクロノニル基や、ノルボルニル基や、クマリニル基や、ジヒドロベンゾフラン基や、カンファー基等のビシクロアルキル基や、アルケニル基や、1-インダニル基や、又は2-インダニル基等を例示することができる。

【0016】Xは非求核性のアニオン残基を表わし、具体的にはB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、SbF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>、又はBF<sub>4</sub>等を例示することができる。

【0017】一般式（II）の式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、置換されていてもよいフェニル基又は置

換されていてもよいナフチル基を表わす。置換基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、テープチル基、ベンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等を例示することができる。また、置換位置は特に限定されるものではない。

【0018】Yは非求核性のアニオン残基を表わし、具体的にはB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、SbF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>、又はBF<sub>4</sub>等を例示することができる。

【0019】また、カチオン重合時に上記カチオン重合開始剤より発生する酸性物質としては、例えばHF、HBF<sub>4</sub>、HSbF<sub>6</sub>等を具体的に挙げることができ、更にこれらの分解物であるHF等を例示することができる。

【0020】本発明におけるカチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物（以下「中和剤化合物」という）としては、カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に反応して中和する化合物であって、酸性物質と反応して生成した化合物が水に対して不溶性又は難溶性となる化合物であればどのようなものでもよく、特に制限されるものではないが、水に対して不溶性又は難溶性の中和剤化合物が好ましい。なお、本発明において、水に対して不溶性又は難溶性である化合物とは、水に対する溶解度（室温で水100gに溶解する溶質のg数）が1.0g以下、好ましくは0.1g以下の化合物をいう。

【0021】中和剤化合物としては、アルカリ土類金属の酸化物、炭酸やカルボン酸等のアルカリ土類金属の弱酸塩などアルカリ土類金属塩化合物、例えばマグネシウム化合物、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物やこれらアルカリ土類金属塩化合物の複塩を例示することができる。

【0022】そして、これらアルカリ土類金属塩化合物やそれらの複塩中、水への溶解性が低いものが使用される。また、使用されるアルカリ土類金属塩化合物又はそれらの複塩の粒径は小さい程効果的であり、硬化物の透明性も向上する。一方、使用するアルカリ土類金属塩化合物又はそれらの複塩に樹脂との相溶性を向上させるために、カップリング剤処理をしても性能や硬化性が阻害されない範囲内であればかまわない。

【0023】中和剤化合物として、具体的には以下の化

合物を例示することができる。マグネシウム化合物としては、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、クエン酸マグネシウム、クエン酸水素マグネシウム、酢酸マグネシウム、グルタミン酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、マグネシウムグルコネート、マグネシウムフェノキシアセテート、マグネシウムアセチルアセテート、マグネシウム2-エチルブチレート、マグネシウム4-ニトロベンジルマロネート等が例示できる。

【0024】また、カルシウム化合物としては、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、クエン酸カルシウム、アスコルビン酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、ケイ酸カルシウムマグネシウム、チタン酸カルシウム、タンゲステン酸カルシウム、モリブデン酸カルシウム、酸化カルシウム、酢酸カルシウム、安息香酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、乳酸カルシウム、チオグリコール酸カルシウム、アルギン酸カルシウム、アルギン酸カルシウムナトリウム、グルコン酸カルシウム、ホバント酸カルシウム、フィチン、カルシウムオキサレート、カルシウムバントテート、カルシウムグリセロホスフェート、ポリカルシウムメタクリレート、カルシウムラクトビオネート、カルシウムアセチルアセテート、カルシウムメソタートトレート、カルシウムメソキサレート、カルシウム3-メチル-2-オキソブチレート、カルシウム4-メチル-2-オキソバレート、カルシウムフェニルビルバネート、セルロースヒドロキシアバタイト、カルシウムソルベート等が例示できる。

【0025】そしてまた、ストロンチウム化合物としては、炭酸ストロンチウム、チタン酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、しゅう酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム等を例示することができる。

【0026】これらアルカリ土類金属塩化合物又はそれらの複塩と同様な効果が期待できるその他の化合物として、ニッケル、鉛、アルミニウム、ガリウム、インジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、サマリウム、エルビウム、マンガン(II)、バナジウム(III)、モリブデン(III)、鉄(III)、ビスマス(III)などの下記類似体化合物等が挙げられ、これらを、アルカリ土類金属塩化合物と併用することもできる。その他、一般に知られているイオントラップ剤（例えば東亞合成社製のイグゼ等）を併用することもできる。

【0027】本発明の硬化性樹脂組成物に使用されるカチオン重合性化合物は、一般に知られているカチオン重合性基を有するモノマー、オリゴマー又はポリマーであれば何ら制限されることなく使用可能であり、例えば、下記のようなものが例示されるが、好ましくは、エポキシ化合物又はオキセタン化合物等のオキシラン化合物が使用される。

【0028】(a) ビニル化合物として、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、p-メトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン等のスチレン化合物、メチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、2-フェノキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、2-アセトキシエチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル化合物、アリルビニルエーテル、2-メタクリロイルオキシエチルビニルエーテル、2-アクリロイルオキシエチルビニルエーテル等のアルケニルビニルエーテル化合物、フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル化合物、N-ビニカルバゾール、N-ビニルピロリドン等のカチオン重合性窒素含有化合物、ブタンジオールジビニルエーテル、トリエレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、ハイドロキノンジビニルエーテル、サゾルシノールジビニルエーテル等の多官能ビニル化合物が挙げられる。

【0029】(b) エポキシ化合物として、フェニルグリシジルエーテル、p-t-er-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1, 2-ブチレンオキサイド、1, 3-ブタジエンモノオキサイド、1, 2-ドデシレンオキサイド、エピクロロヒドリン、1, 2-エポキシデカン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、3-メタクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-ビニルシクロヘキセンオキサイド等の单官能のモノマー、1, 1, 3-テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)カルボキシレート、ジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、o-, m-, p-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル等の多官能エポキシ化合物が挙げられる。

【0030】(c) ビシクロオルソエステル化合物として、1-フェニル-4-エチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタン等の化合物が挙げられる。

【0031】(d) スピロオルソカーボネート化合物として、1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5,

5]ウンデカン、3, 9-ジベンジル-1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 4]ノナン、2-メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 4]ノナン、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 5]デカン等の化合物が挙げられる。

【0032】(e) オキセタン化合物として、3, 3-ジメチルオキセタン、3, 3-ビス(クロロメチル)オキセタン、2-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、レゾルシノールビス(3-メチル-3-オキセタニルエチル)エーテル、m-キシリレンビス(3-エチル-3-オキセタニルエチルエーテル)等の化合物が挙げられる。また、これらは、単独もしくは2種以上を併用して用いても差し支えない。

【0033】本発明の硬化性樹脂組成物におけるカチオン重合開始剤、中和剤化合物及びカチオン重合性化合物の配合割合は任意に設定可能であるが、カチオン重合開始剤とカチオン重合性化合物との配合割合は、カチオン重合性化合物100重量部に対し、カチオン重合開始剤0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部であり、このカチオン重合開始剤が少ないと、カチオン重合性化合物の硬化性が低下し、過剰であると硬化物の特性が低下する。また、中和剤化合物とカチオン重合性化合物との配合割合は、任意に設定可能であるが、目安としてカチオン重合性化合物100重量部に対し、中和剤化合物0.1~50重量部、好ましくは0.5~20重量部である。また、本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、従来硬化性樹脂組成物に用いられている公知の添加剤を配合することもできる。

【0034】本発明のカチオン重合触媒組成物におけるカチオン重合開始剤として、熱カチオン重合開始剤を用いれば、硬化性樹脂組成物を加熱により硬化することができる。硬化温度は、使用する熱カチオン重合開始剤に依存し、通常、常温から230°Cであるが、好ましくは70°C~180°Cである。

【0035】また、本発明のカチオン重合触媒組成物におけるカチオン重合開始剤として、光カチオン重合開始剤を用いれば、硬化性樹脂組成物を光によっても硬化することができる。光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、クセノンランプ、カーボンアーキ灯等が用いられる。また、半導体レーザー、アルゴンレーザー、He-Cdレーザー等のレーザー光や $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、中性子線、X線、加速電子線のような電離性放射線によっても容易に硬化することができる。更に、チオキサントン類等の適当な増感剤を併用すると光硬化性を向上させることができる。

【0036】本発明にかかる硬化性樹脂組成物の硬化物

の物性、硬化性等をコントロールする場合にはラジカル重合性化合物を使用することができる。本発明に用いられるラジカル重合性化合物としては、ラジカル重合性のあるモノマー、オリゴマー及びポリマーなら、その種類を問わずどのようなものでも使用しうるが、特に不飽和エステル型の化合物が好ましく、例えばラジカル重合性モノマーとしては、単官能や多官能のアクリレートやメタクリレートモノマー等を、ラジカル重合性オリゴマーとしては、エポキシアクリレート、エポキシメタクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリウレタンメタクリレート、ポリブタジエンアクリレート、ポリブタジエンメタクリレート等を、ラジカル重合性ポリマーとしては、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリエーテル、ウレタン、エポキシ等の各アクリレート、各メタクリレート化合物、不飽和ポリエステル等を例示することができる。また、ラジカル重合性の反応性希釈剤として、アクリル酸、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステルモノマー、メタクリル酸、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステルモノマー、スチレン等を例示することができる。

## 【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は、以下の実施例に限定されるものではない。そして、以下の実施例においては、カチオン重合性化合物として、UCC社製脂環式エポキシ化合物「UVR-6110」や旭電化工業社製ビスフェノールA型エポキシ化合物「KRM-2410」

炭酸カルシウム添加量	2秒後の反応率	10秒後の反応率	30秒後の反応率
無し	30.7%	48.0%	58.7%
1重量部	30.4%	47.4%	58.2%
2重量部	30.4%	48.1%	58.9%
5重量部	30.7%	49.0%	59.2%
10重量部	31.1%	48.5%	58.5%

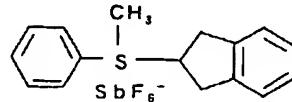
## 【0041】実施例2

カチオン重合性化合物「UVR-6110」100重量部に光カチオン重合開始剤「UVI-6990」4重量部と中和剤化合物として炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム又は炭酸ストロンチウムを各々2重量部配合し、三本ロールで混練りした。この配合物をニコレー社製FT-IR (MAGNA 760) で照度20mW/cm<sup>2</sup>

を、光カチオン重合開始剤として、UCC社製光カチオン重合開始剤「UVI-6990」を、熱カチオン重合開始剤として下式 (III) に示される化合物をそれぞれ用いた。また、中和剤化合物としてのアルカリ土類金属塩化合物は試薬で購入したものを使用したが、酸化マグネシウムについては粒径0.05μmのもの、炭酸ストロンチウムについては粒径1.0μmのものを使用した。

## 【0038】

## 【化7】



式 (III)

## 【0039】実施例1

カチオン重合性化合物「UVR-6110」100重量部に、光カチオン重合開始剤「UVI-6990」4重量部と中和剤化合物として炭酸カルシウムを配合し、三本ロールで混練りした。この配合物をニコレー社製FT-IR (MAGNA 760) で照度495mW/cm<sup>2</sup>の水銀ランプを使用し、リアルタイムで790cm<sup>-1</sup>におけるエポキシの吸収の減少速度を測定した。その結果 (UV照射後の反応率) を表1に示す。表1からわかるように、炭酸カルシウムが配合されたことによる光硬化性の低下は見られなかった。

## 【0040】

## 【表1】

の水銀ランプを使用し、リアルタイムで790cm<sup>-1</sup>におけるエポキシの吸収の減少速度を測定した。その結果 (UV照射後の反応率) を表2に示す。表2にからわかるように、各中和剤化合物が配合されたことによる光硬化性の低下は見られなかった。

## 【0042】

## 【表2】

アルカリ土類塩化合物	2秒後の反応率	10秒後の反応率	30秒後の反応率
無し	27.1%	46.4%	55.9%
炭酸マグネシウム	26.3%	45.7%	55.2%
酸化マグネシウム	26.7%	44.9%	55.6%
炭酸ストロンチウム	26.7%	47.0%	56.9%

## 【0043】実施例3

カチオン重合性化合物「UVR-6110」100重量

部に、光カチオン重合開始剤「UVI-6990」と中和剤化合物としてアルギン酸カルシウムナトリウム、チ

オグリコール酸カルシウム、パントテン酸カルシウム又は水酸化マグネシウムを各々2重量部配合し、三本ロールで混練りした。この配合物をニコレー社製FT-IR (MAGNA 760) で照度495mw/cm<sup>2</sup>の水銀ランプを使用し、リアルタイムで790cm<sup>-1</sup>におけるエポキシの吸収の減少速度を測定した。その結果(UV

照射後の反応率)を表3に示す。表3からわかるように、各中和剤化合物が配合されたことによる光硬化性の低下は見られなかった。

## 【0044】

【表3】

アルカリ土類塩化合物	2秒後の反応率	10秒後の反応率	30秒後の反応率
無し	25.1%	42.7%	50.0%
アルギン酸カルシウムナトリウム	24.8%	41.9%	49.1%
チオグリコール酸カルシウム	24.7%	41.9%	48.6%
パントテン酸カルシウム	24.6%	42.1%	48.2%
水酸化マグネシウム	24.4%	42.6%	49.9%
水酸化カルシウム	24.6%	42.0%	48.9%

## 【0045】実施例4

カチオン重合性化合物「KRM-2410」100重量部に、前記式(III)に示される熱カチオン重合開始剤をアーブチロラクトンに溶解した50%溶液2重量部とカルシウム化合物と、中和剤化合物としてマグネシウム化合物又はストロンチウム化合物を配合し、三本ロールで混練りした。この配合物10gをアルミカップに取

り、130°Cで30分間熱風オーブンに入れて硬化させた。その硬化状態を表4に示す。表4からわかるように、カルシウム化合物、マグネシウム化合物又はストロンチウム化合物が配合されたことによる熱硬化性の低下は見られなかった。

## 【0046】

【表4】

番号	アルカリ土類塩化合物	アルカリ土類化合物添加量	硬化状態
1	無し	—	硬化
2	炭酸カルシウム	1.26重量部	1と同様に硬化
3	炭酸カルシウム	2.52重量部	1と同様に硬化
4	クエン酸カルシウム	2.39重量部	1と同様に硬化
5	クエン酸カルシウム	4.78重量部	1と同様に硬化
6	リン酸カルシウム	1.30重量部	1と同様に硬化
7	リン酸カルシウム	2.60重量部	1と同様に硬化
8	ケイ酸カルシウム	1.46重量部	1と同様に硬化
9	ケイ酸カルシウム	2.92重量部	1と同様に硬化
10	アルギン酸カルシウムナトリウム	2.50重量部	1と同様に硬化
11	チオグリコール酸カルシウム	2.32重量部	1と同様に硬化
12	水酸化カルシウム	0.93重量部	1と同様に硬化
13	炭酸マグネシウム	1.22重量部	1と同様に硬化
14	炭酸マグネシウム	2.44重量部	1と同様に硬化
15	リン酸水素マグネシウム	2.19重量部	1と同様に硬化
16	リン酸水素マグネシウム	4.38重量部	1と同様に硬化
17	酸化マグネシウム	0.51重量部	1と同様に硬化
18	酸化マグネシウム	1.01重量部	1と同様に硬化
19	水酸化マグネシウム	0.74重量部	1と同様に硬化
20	炭酸ストロンチウム	1.86重量部	1と同様に硬化
21	炭酸ストロンチウム	3.71重量部	1と同様に硬化

## 【0047】実施例5

実施例4の熱硬化性テストで得られた硬化物を粉碎し、50mlの蒸留水を用い還流下18時間抽出した。その溶液から固体物を沪別し、水溶液を全体として100mlとした。その条件及び結果を表5に示す。表5からわかるように、カルシウム化合物、マグネシウム化合物又

はストロンチウム化合物が配合された硬化物は、陰イオンをトラップすることにより、pHの低下を防ぎ、フリーなフッ素イオン濃度を押さえることができた。

## 【0048】

【表5】

熱硬化物番号	熱硬化物使用量	pH	フッ素イオン濃度
1	9.07 g	3.00	30.64 ppm
2	9.39 g	7.20	2.39 ppm
4	9.13 g	4.65	4.22 ppm
6	9.29 g	3.40	12.44 ppm
8	9.35 g	6.33	6.43 ppm
12	9.55 g	10.12	0.69 ppm
13	9.64 g	6.45	1.01 ppm
15	9.52 g	3.25	20.29 ppm
17	9.50 g	5.09	0.44 ppm
19	9.53 g	6.22	2.12 ppm
20	9.49 g	6.07	0.47 ppm

## 【0049】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物は、加熱又は光により、短時間で硬化することが可能であり、その硬化物は優れた特性を有するとともに、カチオン重合性硬

化物中に残存するイオンの影響を改善できるため、これまで適応が困難と思われていた成型樹脂、注型樹脂、塗料、接着剤、封止剤及びインキ等へ好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 弘

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達  
株式会社機能製品研究所内

Fターム(参考) 4J005 AA03 AA04 AA07 BB02

4J015 EA08 EA10

4J031 CB05 CB06

4J036 AD08 AF06 AF08 AJ01 AJ03

AJ08 AJ09 AJ10 FA02 FA10

GA02 GA03 GA21 GA22 GA23

GA24 HA01 HA02 HA03 JA01

JA06 JA07

(72)発明者 君塚 新一

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達  
株式会社機能製品研究所内